

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-187668

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01G 1/00		B		
33/00		A		
		Z		
51/00		A		
C04B 35/495				

審査請求 有 請求項の数10 O L (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-250813	(71) 出願人	592098322 フィリップス エレクトロニクス ネムロ ーゼ フェンノートシャップ PHILIPS ELECTRONICS NEAMLOZE VENNOOTSH AP オランダ国 5621 ベーアー アインドー フェン フルーネヴァウツウェッハ1
(22) 出願日	平成6年(1994)10月17日	(72) 発明者	デトレフ ヘンニングス ドイツ連邦共和国 52076 アーヘン ハ ンクシュトラーゼ 28
(31) 優先権主張番号	P 4 3 3 5 3 9 5 : 9	(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外5名)
(32) 優先日	1993年10月16日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単分散酸化物微粉末の製造方法、単分散酸化物微粉末、かかる粉末を含むセラミック組成物

(57) 【要約】

【目的】 周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末を製造する簡単な方法を提供する。

【構成】 周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末を製造するにあたり、

— 黒鉛層間化合物を周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の化学的出発化合物の1種以上と150 $\mu$ m以下の粒度を有する黒鉛炭素変性物とを反応させて製造し、  
— 黒鉛層間化合物を酸化剤により周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物に転換させることを

特徴とする。

カーボンを混ぜる

乾式法での  
写真

目的同じ。

700℃で2時間

反応時間必要

相 100min以上

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末を製造するにあたり、

一 黒鉛層間化合物を周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の化学的出発化合物の1種以上と150 $\mu$ m以下の粒度を有する黒鉛炭素変性物とを反応させて製造し

一 黒鉛層間化合物を酸化剤により周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物に転換させることを特徴とする単分散酸化物微粉末の製造方法。

【請求項2】 黒鉛炭素変性物として50 $\mu$ m以下の粒度を有するフレーク黒鉛を用いることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 黒鉛層間化合物として周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の2種の元素の三元黒鉛層間化合物を用いることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 少なくとも1種の出発化合物が周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の硝酸塩またはオキシ硝酸塩からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかの項に記載の方法。

【請求項5】 出発化合物としてオキシ硝酸ニオブ NbO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を用い、黒鉛炭素変性物として50 $\mu$ m以下の粒度を有するフレーク黒鉛を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかの項に記載の方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの項に記載の方法により製造したことを特徴とする、周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末。

【請求項7】 請求項6に記載の、周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末を含むか、または、さらに1種以上の他の酸化物およびセラミック補助物質を含むことを特徴とするセラミック組成物。

【請求項8】 単分散酸化物微粉末としての五酸化ニオブ、ならびに他の酸化物としてのチタン酸バリウムおよびセラミック補助物質を含むことを特徴とする請求項

7に記載のセラミック組成物。

【請求項9】 請求項7または8に記載のセラミック組成物を用いることを特徴とする電子部品の製造方法。

【請求項10】 請求項7または8に記載のセラミック組成物を用いることを特徴とするセラミックペーストの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末を製造する方法に関する。さらに本発明は周期表のIb、IIa、IIb、IIIA、IIIB、IVa、IVb、Va、Vb、VIA、VIB、VIIB、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末、および単分散酸化物微粉末を含むセラミック組成物ならびに前記粉末および組成物の利用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 単分散酸化物微粉末はエレクトロニクス用セラミック組成物を製造するのに必要である。用いる粉末粒子の細末度、寸法分布の程度および純度は粉末の反応性および焼結性にとっての重要なパラメータである。この微粉末は、特に、小型の、電子部品、例えばセラミックコンデンサ、バリスタまたは多層構造を有するアクチュエータの製造に用いられる。また単分散微粉末は厚膜技術でセラミック層をスクリーン印刷するかあるいはコロイド懸濁液から基板上にセラミック薄膜を塗布するためのペーストを製造するのに必要である。

【0003】 特に、少量の酸化物だけをドーパントとして他の酸化物と混合する必要がある場合、粒径および粉末の分散または凝集の程度は出発物質中のドーパントの均質な分布にとって決定的に重要である。エレクトロニクス用セラミックスにおいてミクロンおよびサブミクロン範囲の粒度を有する単分散微粉末を用いることによってのみ完全に再現性のあるドーピングが達成されることは従来から当業者に既知であった。

【0004】 しかし、上述の粒度を有する単分散酸化物微粉末を調製するのは著しく困難である。酸化物、例えば炭酸塩、シュウ酸塩、水酸化物のための既知の前駆体をか焼する間に、あるいは溶液、ゾルおよびゲルをスプレードライシフラッシュ焙焼する間に、多数のクリスタリットを含む不規則に形成された凝結体が常に形成される。かかる凝結体を粉砕により細かく砕く場合、広範な粒径または凝集物寸法分布を有する粉末が得られ、この粉末はどちらかといえばドーピングに適さない。一方、サブミクロン範囲では、単分散粉末は分類（篩分け、空気分離）により得ることができない。さらに、粉砕部材の摩滅は粉砕中の粉末を汚染する。結果として、サブミ

クロン粉末は粉末の寸法を小さくすることでは得られず、直接的方法で製造する必要がある。直接法には、例えば、プラズマ中での熱分解、反応性スプレー焼結または気相合成が含まれる。しかし、これらの製造技術は製造設備に高額の投資が必要である。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる理由から、本発明は、周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、この目的は次の、

一 黒鉛層間化合物を、周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の化学的出発化合物の1種以上と150 $\mu$ m

(メッシュ寸法)以下の粒度を有する黒鉛炭素変性物とを反応させて製造し

一 黒鉛層間化合物を、周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物に酸化剤を用いて転換させることを特徴とする方法により達成することができる。

【0007】この方法は周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末が小バッチで、製造設備に高額の投資を必要とせずを得ることができるという利点を有する。得られた酸化物粉末は純度が高く、焼結性で均質な粒度分布を有する。

【0008】本発明の好適例では、50 $\mu$ m (メッシュ寸法)以下の粒度を有するフレーク黒鉛を黒鉛炭素変性物として用いる。結果として、特に0.75 $\mu$ m  $\pm$  0.005  $\mu$ m以下の粒度を有する単分散酸化物微粉末を得る。

【0009】他の好適例では、黒鉛層間化合物として周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の2種の元素の三元黒鉛層間化合物を用いる。この方法で酸化物粉末を製造することができ、この粉末は周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の元素の2種の二元酸化物の極めて均質な混合物である。

【0010】少なくとも1種の出発化合物として周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の硝酸塩またはオキ

シ硝酸塩を用いるのが有利である。硝酸塩またはオキシ硝酸塩層間化合物は低温で分解させることができ、完成品の、単分散酸化物微粉末に残留物が残らない。

【0011】特に好ましい例では、この方法は、出発化合物としてオキシ硝酸ニオブ NbO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を用い、50 $\mu$ m (メッシュ寸法)以下の粒度を有するフレーク黒鉛を黒鉛炭素変性物として用いることを特徴とする。このようにして得られた五酸化ニオブは1 $\mu$ m以下の粒度を有し、球形で容易に分散させることができる。

【0012】さらに本発明は周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末に関し、この酸化物粉末は本発明の方法により製造される。

【0013】この酸化物粉末は2 $\mu$ m以下の粒径を有し、わずかにしか凝集せず容易に分散させることができる。

【0014】さらに本発明は周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の二元酸化物の単分散酸化物微粉末を含むセラミック組成物に関し、この粉末には任意に1種以上の他の酸化物およびセラミック補助物質が含まれる。

【0015】前記他の酸化物は二元酸化物、ならびに三元、四元または一層多元の酸化物でよい。かかるセラミック組成物は高い焼結性を有する。本発明の酸化物粉末の粒子の細末度の程度および球形状により、少量の結合剤が必要になるにすぎない。これにより、かかるセラミック組成物の焼工程が容易に行われる。

【0016】他の好適例では、セラミック組成物は単分散酸化物微粉末のための五酸化ニオブ、他の酸化物としてのチタン酸バリウムおよびセラミック補助物質、例えば焼結剤、粒子成長阻害剤および/または永久結合剤を含むことを特徴とする。

【0017】0.2モル%未満のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nbに対して)、BaTiO<sub>3</sub>ならびにセラミック補助物質を含むかかるセラミック組成物は特にPTC サーミスタの製造に適している。

0.5モル%以上の量のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nbに対して)、BaTiO<sub>3</sub>ならびにセラミック補助物質を含む他の組成物は高絶縁性の、誘電体セラミックを製造するのに極めて適切に用いることができる。

【0018】本発明の他の観点は電子部品の製造に本発明のセラミック組成物を有利に用いることに関する。このことは凝集する傾向を制限しおよび本発明の酸化物粉末を満足に分散する結果として、ドーパントの濃度の局部的変化および物質の特性において得られる変化をこれらのセラミック組成物で排除される利点を有する。

【0019】さらに本発明はセラミックペーストを製造するために本発明の組成物を使用することに関する。極めて微細な粒状物である、セラミック組成物はしばしば

厚膜技術におけるスクリーン印刷セラミック層に、あるいは基板上のスクリーン印刷セラミック薄層に用いるセラミックペーストを形成するのに必要である。本発明の組成物はこの目的に極めて適切に用いることができる。

【0020】本発明を次の2つの実施例によりさらに詳細に説明する。“黒鉛層間化合物”(GIC)は黒鉛における異原子、異分子または異イオンの侵入型化合物である。現在、350種以上の黒鉛層間化合物が知られている。例えば、アメリカンケミカルソサエティのケミカルアブストラクトを参照。これらの例は異原子、異分子または異イオンが、しばしば黒鉛格子の炭素層の間の中間層として化学量論的な割合で含まれる事実により特徴づけられる。かかる層状化合物における異原子、異分子または異イオンの占有の程度は分離している炭素層の数の関数として変化することができる。

【0021】例えば、次の元素またはこれらの化合物を黒鉛層間化合物の調製に用いることができる：Cu、Au、Be、Mg、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、Sb、Bi、V、Nb、Ta、Te、Cr、Mo、W

[ ] <sub>n</sub> = 硝酸塩				[ ] <sub>on</sub> = オキシ硝酸塩				
[Al] <sub>n</sub>								
[Ti] <sub>on</sub>	[V] <sub>on</sub>	[Cr] <sub>on</sub>	[Fe] <sub>n</sub>	[Co] <sub>n</sub>	[Cu] <sub>n</sub>	[Zn] <sub>n</sub>	[Ga] <sub>n</sub>	[Ge] <sub>n</sub>
[Zr] <sub>n</sub>	[Nb] <sub>on</sub>	[Mo] <sub>on</sub>	[Pd] <sub>n</sub>	[In] <sub>n</sub>	[Sn] <sub>n</sub>			
[Hf] <sub>n</sub>	[Ta] <sub>on</sub>	[W] <sub>on</sub>	[Re] <sub>on</sub>					

【0025】2種の二元酸化物の混合物を調製するために、三元黒鉛層間化合物が必要である。三元黒鉛層間化合物は混合挿入層を有するCo層間化合物または交互の挿入層配列(alternating, intercalated layer sequence)を有するBi層間化合物である。三元黒鉛層間化合物は、例えば、AlCl<sub>3</sub>・FeCl<sub>3</sub>・GIV、C<sub>8</sub>:<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>(NbF<sub>5</sub>)<sub>0.5</sub>およびC<sub>8</sub>:<sub>2</sub>CuAl<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>である。

【0026】三元黒鉛層間化合物は2種の異なる元素の化合物の黒鉛へのCo挿入により、あるいは二元黒鉛層間化合物を三元化合物に転換することにより製造することができる。

【0027】層間化合物用に高度に配向した黒鉛型炭素変性物を用いる必要がある。例えば、高度に黒鉛化したピログラファイトを用いることができる。この炭素変性物は高純度であるので極めて純粋な必要がある酸化粉末の製造に極めて適切である。さらにしばしば用いられる高度に黒鉛化した炭素変性物はフレーク黒鉛であり、すなわち、高度に精製した天然黒鉛である。あるいは高度に黒鉛化したエレクトログラファイトを用いることができる。

【0028】黒鉛層間化合物を製造する種々の方法が知られている。ハロゲン化黒鉛化合物は通常塩素雰囲気下の密封アンブル中で黒鉛とハロゲン化合物とを加熱することにより製造される。代表的温度範囲は200~500℃で

、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびU。

【0022】黒鉛層間化合物を製造するために、周期表のIb、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb、VIIIならびにランタニドおよびアクチニドからなる群の1種以上の元素の化合物を高度に黒鉛化した炭素変性物に挿入する。これらの化合物にはフッ化物、塩化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩等が含まれる。

【0023】硝酸塩またはオキシ硝酸塩の黒鉛層間化合物はハロゲン化合物の黒鉛層間化合物より好ましいか焼挙動を示す。しかし、ハロゲン化合物を代用することができる。硝酸塩は常に黒鉛層間化合物を形成するのではなく、共有結合性、無水硝酸塩およびオキシ硝酸塩を形成する元素だけがこの化合物を形成する。

【0024】表1には、硝酸塩またはオキシ硝酸塩の黒鉛層間化合物を製造するのに用いることができ、これを本発明の方法により、微細な粒子酸化粉末に転換することができる元素を示す。

【表1】

ある。揮発性気相のハロゲン化合物とAlCl<sub>3</sub>との複合体が形成される場合、反応は少量のAlCl<sub>3</sub>を添加することにより著しく促進される場合がある。あるいは溶液からハロゲン化合物を挿入させることができる。塩化チオニルの溶液を用いるのが好ましい。

【0029】硝酸塩黒鉛層間化合物を製造するために、まず、これらの元素の無水硝酸塩またはオキシ硝酸塩を調製する必要がある。この調製は、例えば、これらの元素と酢酸エチルに溶解したN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とを反応させることにより行うことができる。他の既知の方法によれば、商業上入手し得る塩化物および過剰量の五酸化二窒素(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を、空気および水分を排除しながら、シュレンク管に導入して、数日間室温で静置する。

【0030】硝酸塩黒鉛層間化合物を製造するために、黒鉛を所望の元素の硝酸塩を含む硝酸塩溶融物と、保護ガスの下に接触させる。

【0031】他の方法では、黒鉛と分散および溶解剤としての濃縮N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とをシュレンク管で混合しこれから空気および水分を排除し硝酸塩またはオキシ硝酸塩を添加する。前記混合物を高めた温度で数日間混ぜるとともに、空気と水分を排除する。特定の条件下では、反応を流体床での反応により加速することができる。前記反応後、生成物を無水ニトロメタンで洗浄して過剰のN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>および硝酸塩を除去し、その後乾燥する。

【0032】2種の二元酸化物の混合物を製造するために、三元黒鉛層間化合物を用いる必要がある。三元黒鉛層間化合物はCo層間化合物でよく、すなわち、これら化合物は混合し挿入した層を含み、またはBi層間化合物でよく、すなわち、他の挿入した層を含む。三元黒鉛層間化合物の例は  $\text{AlCl}_3$ 、 $-\text{FeCl}_3$ 、 $-\text{GIV}$ 、 $\text{C}_{8.5}\text{CoCl}_2(\text{NbF}_5)_{0.5}$  および  $\text{C}_{12}\text{CuAl}_2\text{Cl}_3$  である。

【0033】三元黒鉛層間化合物は2種の元素の化合物を黒鉛にジョイントインターカレーションすることにより、あるいは二元黒鉛層間化合物を三元化合物に転換することにより製造することができる。

【0034】できるかぎり低い焼温度において黒鉛層間化合物を酸化剤で酸化することにより、本発明の方法に従って前期化合物を単分散酸化物微粉末に転換させる。

【0035】酸化剤として、酸素それ自体、湿潤酸素または空気のような酸素含有ガスを用いることができる。あるいは溶融  $\text{KNO}_3$  のような酸化性塩溶融物を用いることができる。

【0036】黒鉛層間化合物の焼温度は  $500 \sim 1,000^\circ\text{C}$  の範囲である。黒鉛層間化合物は、既知の黒鉛酸化触媒バナジウムまたはクロムを含み、ケイ素またはアルミニウムのような酸化阻害剤を含む黒鉛層間化合物より低い温度で酸化することができる。

【0037】流体床中で行う場合には特に緩徐な酸化工程が得られる。

#### 【0038】実施例1

この実施例では単分散五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )微粉末の製造例を示す。

#### 【0039】1. 1 オキシ硝酸ニオブの製造

商業上入手し得る五塩化ニオブ( $\text{NbCl}_5$ )と過剰量の五酸化ニ窒素( $\text{N}_2\text{O}_5$ )とをシュレンク管に、空気および水分を排除しつつ導入し、室温で数日間静置する。この方法で、純粋な白色  $\text{NbO}(\text{NO}_3)$  を形成する。

#### 【0040】1. 2 オキシ硝酸ニオブ黒鉛層間化合物の製造

$50\mu\text{m}$  (メッシュ寸法)未満の平均粒度を有する1gの量のフレーク黒鉛と分散および溶解剤としての濃縮  $\text{N}_2\text{O}_5$  (五酸化ニ窒素)とを、空気および水分を排除しながら、シュレンク管で混合し、この混合物に2.5gの  $\text{NbO}(\text{NO}_3)$  を添加する。前記混合物を、空気および水分を排除しながら、 $60^\circ\text{C}$ で142時間混ぜる。この処理で、黒鉛中への  $\text{NbO}(\text{NO}_3)$  の挿入反応を起こす。

【0041】前記反応後、過剰の  $\text{N}_2\text{O}_5$  および  $\text{NbO}(\text{NO}_3)$  を乾燥ニトロメタンで洗浄することにより生成物から除

去し、その後生成物を  $110^\circ\text{C}$  の空气中で乾燥する。

#### 【0042】1. 3 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を形成するための熱加水分解

約1gの  $\text{NbO}(\text{NO}_3)$  の黒鉛層間化合物を石英ボートに導入し  $3^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で  $300^\circ\text{C}$  まで湿潤酸素流中で緩徐に加熱し、この温度を約0.5時間維持する。次に温度を4時間内に  $950^\circ\text{C} \sim 1,000^\circ\text{C}$  に高め、最高温度を0.5時間維持する。その後、生成物を乾燥酸素流中で室温にまで冷却する。

10 【0043】このようにして得た  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末は  $0.125 \pm 0.02\mu\text{m}$  の平均粒度を有する、適切に成形された、単分散球形粒子からなる。この粉末はわずかにしか凝集する傾向を示さず、したがって、水性懸濁液中で容易に分散させることができる。

#### 【0044】実施例2

#### 2. 1 $[\text{C}_{8.5}\text{CoCl}_2](\text{NbF}_5)_{0.5}$ の製造

$50\mu\text{m}$  (メッシュ寸法)未満の平均粒度を有する1gの量のフレーク黒鉛と分散および溶解剤としての濃縮  $\text{Cl}_2$  とを、空気および水分を排除しながら、シュレンク管で混合し、前記混合物に2.5gの  $\text{CoCl}_2$  を添加する。前記混合物を、空気および水分を排除しながら、 $500^\circ\text{C}$  で混ぜる。この処理で、黒鉛中への  $\text{CoCl}_2$  の挿入反応を起こす。

【0045】前記反応後、過剰の  $\text{CoCl}_2$  を希釈した  $\text{HNO}_3$  と水で洗浄することにより生成物から除去し、生成物を  $110^\circ\text{C}$  の空气中で乾燥する。

#### 【0046】2. 2 三元化合物への転換

このようにして得た二元黒鉛層間化合物  $\text{C}_{8.5}\text{CoCl}_2$  を水平反応容器に導入し、この化合物をニオブ粉末と混合し  $120^\circ\text{C}$  の温度で10時間維持しながら緩徐なフッ素流に曝すことにより三元化合物に転換させる。この方法で、中間体  $\text{NbF}_5$  を形成しこれを蒸発させ二挿入(bi-intercalate)する。この方法により、 $[\text{C}_{8.5}\text{CoCl}_2](\text{NbF}_5)_{0.5}$  が形成される。

#### 【0047】2. 3 酸化

次に同一の反応容器で、 $[\text{C}_{8.5}\text{CoCl}_2](\text{NbF}_5)_{0.5}$  を湿潤酸素流中  $3^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で  $300^\circ\text{C}$  まで緩徐に加熱し、この温度を約0.5時間維持する。次に温度を  $950^\circ\text{C} \sim 1,000^\circ\text{C}$  まで4時間内に上昇させ、そして生成物を0.5時間この最高温度に維持する。その後、生成物を乾燥酸素流中で室温にまで冷却する。このようにして得た  $\text{CoO}$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  との混合物は均質な分布の2種の二元酸化物を含む。一次クリスリットは  $2 \pm 0.02\mu\text{m}$  の平均粒度を有する、軟質の、単分散凝集物を形成する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
35/00				
H05K 1/03		B 7011-4E		
			C04B 35/00	

J  
Y

(72) 発明者 ライネル ワセル  
ドイツ連邦共和国 52076 アーヘン ア  
ム シャーフヴェーク 91  
(72) 発明者 ペーター スカルフ  
ドイツ連邦共和国 38678 クラシャルー  
ゼラーフェルド アルテナウアーシュトラ  
ーセ 7